

Hidroquímica de escurrimiento hídrico y deposición ácida en parte alta río Cuyaguaje

Dra. Yilian María Morejón Miranda, email: yilian@ucp.pr.rimed.cu

Dirección Provincial de Suelos y Fertilizantes, Pinar del Río.

Dra. Marina Beatriz Vega Carreño, Profesora Titular, email: mvega@civil.cujae.edu.cu

Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (Cujae), Marianao, La Habana.

Dr. Antonio Escarré Esteve, Profesor Titular, email: escarre@ua.es

Universidad de Alicante, Alicante, España

Ing. Alexis Barrera Becerra, Investigador, email: alexis@eah.pri.hidro.cu

Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos, Pinar del Río.

Dra. María Amparo León Sánchez, Profesora Auxiliar, email: maleon@mat.upr.edu.cu

Univ. de Pinar del Río Hnos. Saíz Montes de Oca, Pinar del Río.

RESUMEN

La meteorización de materiales geológicos y las entradas por deposiciones atmosféricas húmeda y seca, condicionan la composición química del agua del escurrimiento que drena de las cuencas. Cuando la componente oceánica es dominante, las entradas de Na^+ pueden producir descensos del pH en el agua de escurrimiento. Se determinó el índice de dominancia de sodio (IDS) como estimación de la tasa de meteorización y resistencia a la deposición ácida, resultando que, en el Cuyaguaje, las regresiones lineales del IDS con el pH no son significativas, como lo son las de cuencas vecinas, Mantua y San Juan y Martínez, lo que evidencia la existencia de procesos de acidificación originados por entradas atmosféricas de sales marinas. El valor IDS de estas cuencas se correlaciona bien con los flujos anuales de bicarbonatos.

Palabras clave: acidificación, escurrimiento, hidroquímica, índice de dominancia sodio, meteorización.

Stream water chemistry and acid deposition at the upper part of Cuyaguaje watershed

ABSTRACT

Weathering processes of geologic materials and the inputs of dry and humid atmospheric depositions yield the chemical composition of runoff at the watershed. When the ocean component is dominant, the inputs of Na^+ can produce pH reduction in runoff water. The sodium dominance index (IDS) was determined as an estimation of weathering rate and resistance to acid deposition on Cuyaguaje, San Juan y Martínez and Mantua watersheds. The results show that linear regressions of IDS with pH are not significant in Cuyaguaje watershed, but they are significant in Mantua and San Juan y Martínez watersheds. These results are evidence of acidification processes originated by atmospheric inputs of marine salts. The IDS value for all studied watersheds has good correlation with annual flow of bicarbonates.

Keywords: acidification, runoff, hydrochemistry, sodium dominance index, weathering.

INTRODUCCIÓN

En una región como Cuba en la que, dada su insularidad, son frecuentes las precipitaciones con aportes importantes de iones de origen marino, en especial sodio y cloruros, es conveniente tener un control del quimismo de las aguas de escurrimiento ya que la presencia de estos iones ocasionan acidificación en las aguas de los arroyos, en bosques y en suelos con lo cual surgen limitaciones para el aprovechamiento de las aguas y el uso del suelo para determinados fines (Soulsby and Reynolds 1992).

Han sido propuestos métodos cualitativos, semicuantitativos y también cuantitativos. Uno de los más interesantes, el Índice de Dominancia de Sodio (IDS) se ha propuesto como una estima de la tasa de meteorización, la cual permite apreciar el grado de sensibilidad a la deposición ácida (White et al. 1999). Se trata de un índice simple, el porcentaje de la concentración molar de Na^+ respecto a la de $\text{Ca}^{++}\text{Mg}^{++}\text{Na}^{++}$, que proporciona una medida de los cationes liberados anualmente de la roca y por ello permite valorar la resistencia a la acidificación. Suelos muy oligotróficos, en turberas de Escocia, serían los más sensibles y en ellos se puede ver que la composición química del agua del escurrimiento superficial es prácticamente idéntica a la de la lluvia. En suelos poco mineralizados de zonas costeras donde la precipitación está muy influida por las sales marinas se han descrito pulsos de acidez en los arroyos como consecuencia de los aportes marinos.

La utilización del IDS, descrito por White et al. (1999) puede resultar adecuado ya que en Cuba se presume una gran influencia marina en las características químicas de la precipitación. Cruikshanks et al. (2006) ponen de manifiesto que el IDS presenta una correlación negativa, tanto con el pH como con la alcalinidad, en la isla de Irlanda. La constatación de este tipo de relación en cuencas cubanas pondría de manifiesto la existencia de episodios de salinización de origen atmosférico que proporcionan un gradiente de valores de IDS mucho más amplio que donde la influencia oceánica es mínima (Morejón 2009). Diversos autores explican la significación de estas correlaciones entre IDS con pH y alcalinidad, por la sustitución de hidrogeniones por sodio en el complejo de cambio, y la actuación del cloruro como anión móvil competidor del bicarbonato (Tetzlaff et al. 2007).

Los procesos de dilución y concentración de iones que se producen en las crecidas de los cursos de agua permiten distinguir tres tipos de iones, en concordancia con su origen y sus gradientes de concentración en el suelo: 1) atmofílicos, los que provienen principalmente de la atmósfera (sulfato y cloruro); 2) biofílicos que están principalmente controlados por procesos biológicos y tienen altas tasas de reciclado interno dentro del ecosistema (potasio y nitrato) y 3) litofílicos que están controlados por la meteorización de los minerales de las rocas (bicarbonato, hidrogeniones, calcio, magnesio y sodio).

Para la presente investigación se ha elegido la parte alta de la cuenca del río Cuyaguaje que presenta una mezcla de rocas formadas por carbonatos y silicatos para utilizar los datos hidroquímicos de cuatro años con los siguientes objetivos: 1) poner de relieve el origen del Na^+ ; 2) estimar la tasa de meteorización con el IDS y determinar si se correlaciona con los valores de pH; 3) valorar su sensibilidad a la acidificación.

CONDICIONES NATURALES

Ubicación de la cuenca

En el occidente del país se localiza la región montañosa de la Sierra de los Órganos, en la cual las Alturas de Pizarras del Norte y del Sur presentan un relieve ondulado que, unido al drenaje de las precipitaciones, permite la existencia de cuencas hidrográficas entre las que se destaca la del río Cuyaguaje. De esta cuenca se seleccionó la parte alta para la presente investigación (figura 1).

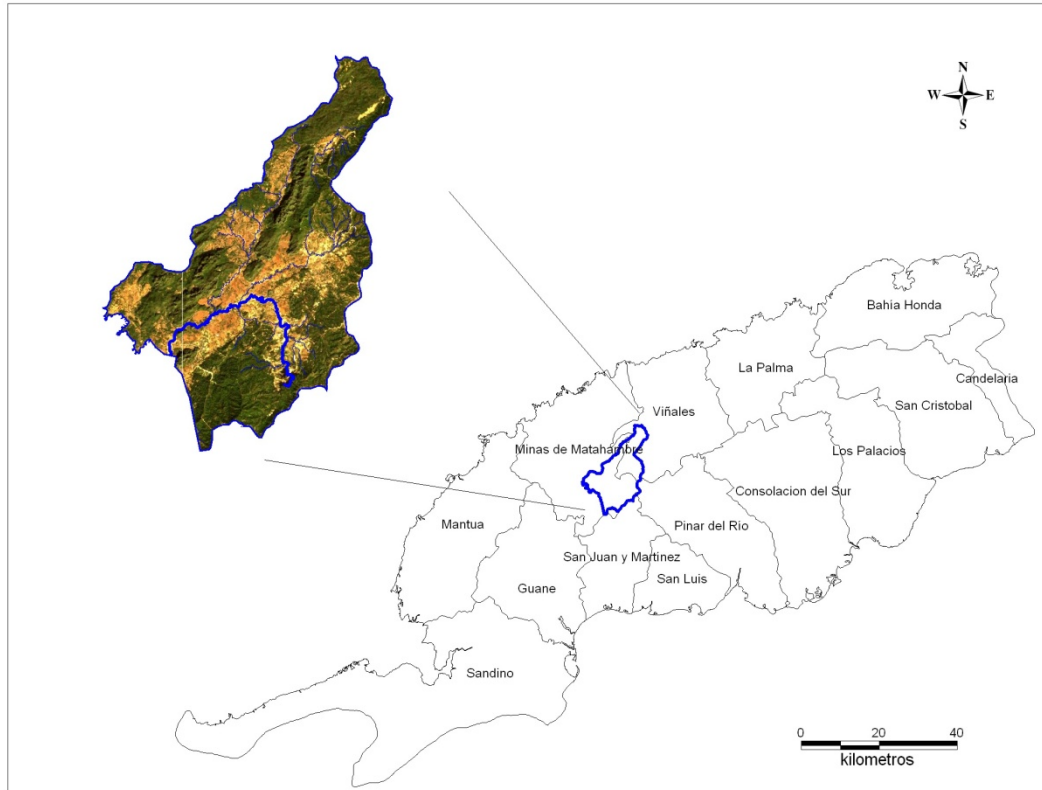


Figura 1. Ubicación geográfica de la parte alta de la cuenca del río Cuyaguaje

Este sector se localiza en las hojas cartográficas Sumidero 3483-III-a, El Cangre 3483-III-b, Pan de Azúcar 3483-IV-b, El Moncada 3483-IV-d y Pons 3483-IV-c, a escala 1:25 000 y posee una extensión superficial de 156 km² hasta la estación hidrológica V Aniversario, ubicada a una altitud de 90 msnm, lugar donde se hace la toma de las muestras (figura 2).

Relieve

El relieve en el sector investigado es del tipo erosivo–denudativo con pendientes que sobrepasan el 45 % y ha dado lugar a un patrón de escurrimiento superficial dendrítico con la existencia de interfluvios ocupados mayormente por bosques de pinos y corrientes fluviales ocasionales y estacionales, donde ocurren procesos de acumulación que dependen de la pendiente y el caudal de la arroyada, estando ocupados por bosques de galería.



Figura 2. Estación de aforo V Aniversario en la parte alta de la cuenca

Litología

Desde el punto de vista litológico, la parte alta de la cuenca del río Cuyaguaje está caracterizado por las rocas de las formaciones San Cayetano Inferior; Guasasa con sus miembros San Vicente, Americano, Tumbadero, Tumbitas; Pica Pica, Guane y Guevara y depósitos aluviales (figura 3). En ellas predominan las arenas silíceas, arcillas arenosas o plásticas, gravas finas y calizas micríticas. Es notable la presencia de rocas de composición carbonatada que forman alturas cupulares muy carsificadas (mogotes).

En la parte inferior del corte se evidencia la acción de procesos de metamorfismo que han dado lugar a la formación de rocas esquistosas cuarcíticas y pizarrosas, responsables de la poca permeabilidad de los materiales que conforman el perfil.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para determinar el comportamiento hidroquímico evolutivo de las aguas de escurrimiento superficial, se analizaron un total de 540 muestras tomadas en el momento de ocurrencia de cada evento de precipitación en la estación de aforo de la parte alta del río Cuyaguaje, en un período de cuatro años (1980, 1981, 1982 y 1984). Las muestras fueron analizadas en el laboratorio provincial de agua de la Empresa de Aprovechamiento Hidráulico donde se evaluaron y determinaron todos los indicadores que se describen en la tabla 1.

Para el análisis estadístico de los resultados se utilizó el software SPSS versiones 12.0 y 13.0, se verificaron los supuestos de normalidad mediante la prueba Shapiro Wilk (Hair et al. 2004) y la homogeneidad de varianzas a partir del test de Levene (Berenson et al. 2012). El análisis de Componentes Principales con una rotación Varimax de sus ejes (Hair et al. 2004) se utilizó para identificar el agrupamiento de los iones según su origen.

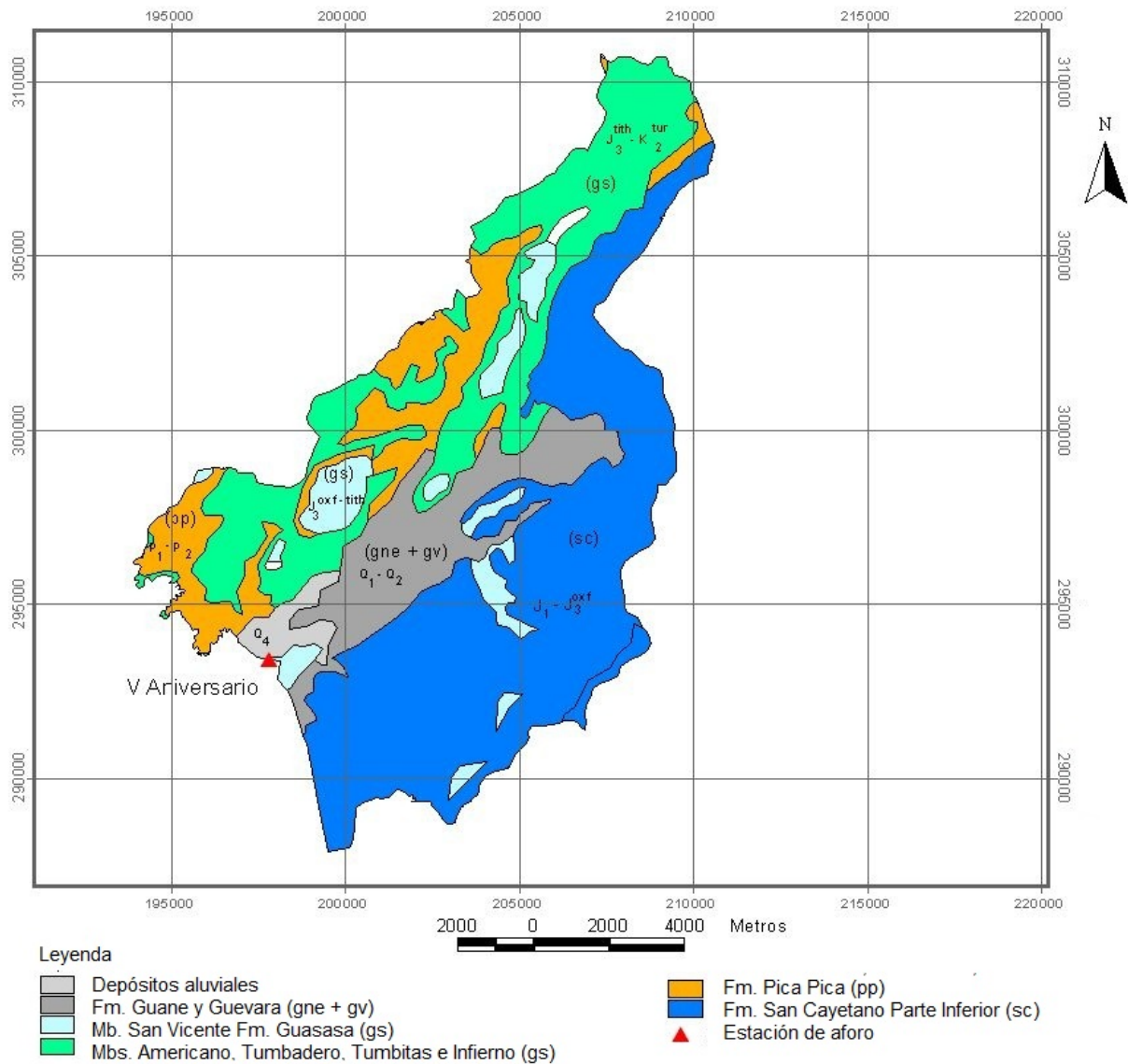


Figura 3. Esquema geológico de la parte alta de la cuenca del río Cuyaguaje

Para medir la adecuación de los datos para el estudio, se determinó la medida Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) para toda la muestra y las medidas de adecuación muestral individual MSA (Measure of Sampling Adequacy) para cada una de las variables.

Ambos coeficientes toman valores entre 0 y 1, según Kaiser citado por Uriel (1995): “un valor de KMO en torno a 0,90 es *maravilloso*, mientras que los valores por debajo de 0,5 no son aceptables”

Tabla 1. Indicadores físico-químicos de las aguas del río en estudio

Indicador	Denominación	Método Analítico
pH	Potencial Hidrógeno	Equipo Digital Hanna
CE	Conductividad Eléctrica	Equipo Digital Hanna
HCO ₃ ⁻	Bicarbonatos	Valoración
Cl ⁻	Cloruros	Valoración
SO ₄ ⁻²	Sulfatos	Colorimetría
Ca ⁺⁺	Calcio	Valoración EDTA
Mg ⁺⁺	Magnesio	Valoración EDTA
Na ⁺	Sodio	Fotometría de llama
K ⁺	Potasio	Fotometría de llama
SST	Sales Solubles Totales	Suma de todos los Iones

CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA DE LAS AGUAS

Cálculo del IDS y la tasa de meteorización

El conjunto de la base de datos analizada permitió determinar la concentración química de los diferentes iones. En la tabla 2 aparecen los valores de pH, conductividad y las concentraciones de los diferentes iones presentes en las aguas de escurrimiento superficial del río investigado, medidos en la estación de aforo V Aniversario. Cada uno de los datos representa la media ponderada por caudal, para el período total de observación. En el caso del pH, se calculó la media con las concentraciones de H⁺, y se determinó el pH del valor encontrado. Todas estas mediciones se hicieron en el campo.

Tabla 2. Resultado de las mediciones realizadas en la estación de aforo V Aniversario

Cuyaguaje	Media ± Sx	Máximo	Mínimo
pH	6,6 ± 0,02	7,9	4,0
Conductividad (μS cm ⁻¹)	221,0 ± 4,60	553,0	1,3
HCO ₃ ⁻	(mg L ⁻¹)	91,0 ± 2,08	240,0
Cl ⁻		10,1 ± 0,37	196,0
SO ₄ ²⁻		17,8 ± 0,66	86,0
Ca ²⁺		30,4 ± 0,98	373,0
Mg ²⁺		4,6 ± 0,21	71,0
Na ⁺		6,9 ± 0,16	26,0
		0,0	

Teniendo en cuenta las características químicas reflejadas en la tabla 2, las aguas de este río, en el sector investigado, pueden adscribirse a las de un segundo grupo en las que predominan los bicarbonatos y productos de la meteorización de la roca. Puede afirmarse además que dados los

valores de conductividad, las aguas del río Cuyaguaje tiene una elevada mineralización. Para esta misma cuenca, León (2001) define las características hidroquímicas de sus aguas como bicarbonatadas-cálcicas de alta mineralización. Este comportamiento de la mineralización es debido a la composición litológica del sustrato rocoso de la cuenca en la que se describen afloramientos extensos de rocas carbonatadas que participan de la composición litológica de las formaciones representadas en el mapa geológico (figura 3). Como comparación, los sectores superiores de las cuencas de los ríos Mantua y San Juan y Martínez tienen aguas menos mineralizadas (conductividades de 103,6 y 84,6 $\mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente) y ligeramente más ácidas (valores medios de pH de 6,2 y 6,0) (Morejón 2009). En la litología de estas otras dos cuencas se aprecian diferencias en la composición litológica del sustrato respecto a la cuenca Cuyaguaje, con un gran predominio de la formación San Cayetano en el caso de Mantua y de la de Arroyo Cangre y San Cayetano en San Juan y Martínez.

Por otra parte, en el Cuyaguaje, el valor medio de IDS durante el período de seguimiento es de 15,5 % lo que significa que no hay sensibilidad a la acidificación si se tiene en cuenta que hay acuerdo en considerar que a partir de valores de IDS del 40% existe sensibilidad a la acidificación (Cruikshanks et al. 2008). Para este mismo río, el valor de R^2 de la regresión lineal con el pH no es significativo, aunque sí lo es el del IDS con la concentración de bicarbonato $R^2 = 0,2801$ con $p < 0,001$ (Morejón 2009). En las cuencas de los ríos Mantua y San Juan y Martínez, cuyas litologías son menos susceptibles a la meteorización química, los valores de IDS son de 30,3 y 39,7 % respectivamente, y en ambas los R^2 de sus regresiones con pH y alcalinidad, son también significativas.

En caso de la parte alta del río Mantua los valores de los coeficientes de correlación entre IDS con pH y concentración de bicarbonatos son 0,0423 y 0,2342 respectivamente, con $p < 0,001$; en la parte alta de la cuenca del río San Juan y Martínez la correlación de IDS con el pH es $R^2 = 0,0124$, significativa con $p < 0,01$ y con los bicarbonatos $R^2 = 0,016$ con una significación de $p < 0,001$ (Morejón 2009); lo que confirma la existencia en Cuba de episodios de deposición de sales marinas que tienden a disminuir los valores de pH del agua del río, en cuencas con aguas menos mineralizadas. Diversos autores explican la significación de estas correlaciones del IDS con pH y alcalinidad, por la sustitución de hidrogeniones por sodio en el complejo de cambio, y la actuación del cloruro como anión móvil competidor del bicarbonato (Tetzlaff et al. 2007).

Otro método para determinar la tasa de sensibilidad a la acidificación es a partir del cálculo del flujo anual de alcalinidad exportado desde una cuenca, lo que constituye una buena medida de la tasa de meteorización de la roca. En la cuenca Cuyaguaje se ha estimado un valor de 0,78 $\text{mol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ para la exportación de alcalinidad originada por la meteorización y para Mantua y San Juan y Martínez los estimados son de 0,28 y 0,20 $\text{mol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, respectivamente (Morejón 2009).

La regresión logarítmica del IDS respecto a la tasa de meteorización, tal como proponen Stutter et al. (2002), en el caso de estas tres cuencas da un valor de $R^2 = 0,976$ significativo con $p < 0,001$, lo que confirma el uso del IDS como una medida de dichas tasas. A menor valor de IDS mayor tasa de meteorización y menor sensibilidad a la deposición ácida, tal como ocurre en el Cuyaguaje.

Agrupamiento de los iones según su origen

Previo al análisis se determinó la medida KMO que alcanzó el valor de 0,818 y las MSA para cada variable, el valor más bajo lo reportó la concentración de hidrogeniones con 0,64 y para el resto de las variables están en el rango comprendido entre 0,752 y 0,930, lo que ratifica que la muestra en su conjunto y las variables individuales son adecuadas para el análisis.

Para lograr el agrupamiento de los iones se realizó un análisis de componentes principales (figura 4), en las que se observó que:

1. Los iones litofílicos son los que presentan coordenadas más altas de la componente 1.
2. Cloruro y sulfato (atmofílicos) tienen valores menores de la componente 1 que los anteriores pero presentan valores altos en la componente 2.
3. El sodio presenta las mayores coordenadas en la componente 2, por lo que debería de considerarse como de origen atmosférico.

Gráfico de componentes en el espacio rotado. Cuyaguaje

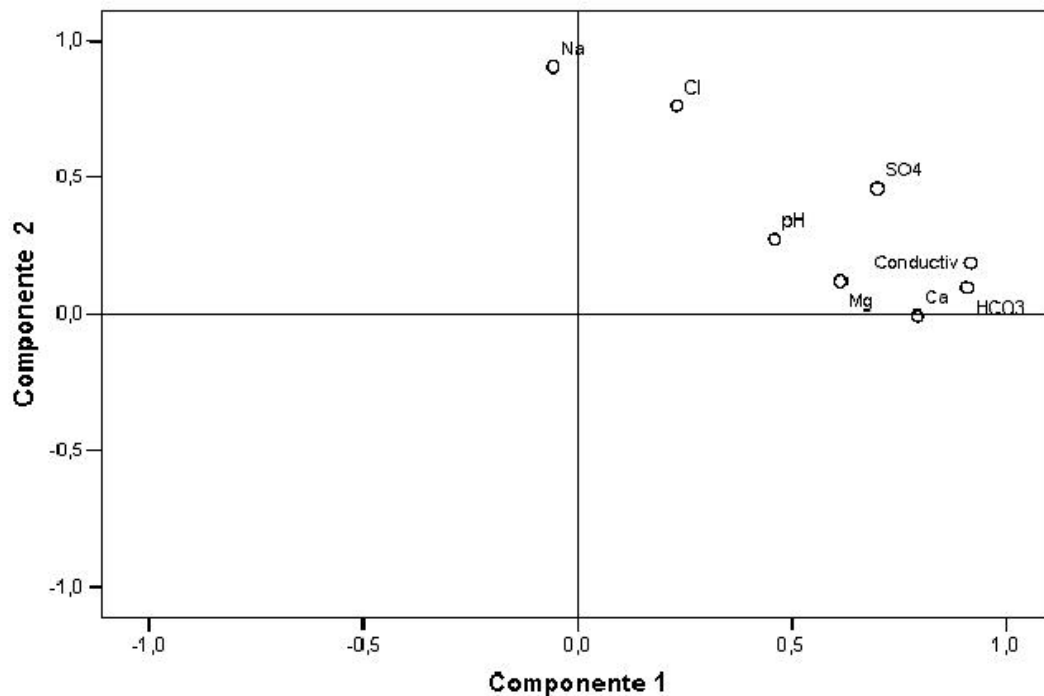


Figura 4. Análisis de componentes principales de las variables hidroquímicas

Morejón (2009), con datos de la cuenca del río Mantua, encontró en un análisis de componentes principales de muestras de aguas, que el sodio se asociaba más a los iones atmosféricos que a los litofílicos, que es lo mismo que se aprecia para la cuenca actualmente investigada. Esta misma autora (Morejón 2009) encontró resultados similares en un estudio realizado en la cuenca del río San Juan y Martínez.

En la representación de las variables se puede ver un grupo con valores altos positivos de la primera componente, que está formado por bicarbonato, calcio, magnesio, conductividad y pH (iones litofílicos); un segundo grupo con valores positivos altos de la segunda componente constituida por cloruro y sulfato (iones atmosféricos). El agrupamiento de estos iones a los que se les puede atribuir el origen litofílico ratifica la influencia de las características del sustrato geológico en el quimismo de las aguas de los ríos.

Los cloruros provienen del lavado de los suelos de origen marino, los aportes de las aguas de lluvia y la mezcla de agua marina con agua dulce en las áreas costeras, proceso que también ha sido documentado por Romero (2000) en el sector PII - 2 - Pinar. En cuanto a los sulfatos de esas mismas aguas, los autores consideran que vienen de suelos formados en zonas áridas y próximas al mar, y también de sulfuros presentes en rocas ígneas, metamórficas o sedimentarias, sin descartar los que proceden de contaminación atmosférica.

Por otra parte, entre los procedimientos existentes para precisar el origen del ión sodio, se utilizan en este estudio los dos siguientes:

1. La aplicación de la ecuación de balance de masas empleada por Neal y Ritchner (2000) para la estima de balances de cloruros, se puede plantear en el caso del sodio como:

$$P / Q = [Na^+]_Q / [Na^+]_P \quad (1)$$

donde:

P = precipitación anual en mm

Q = escurrimiento anual en mm

$[Na^+]_Q$ = concentración de sodio en el agua de escurrimiento

$[Na^+]_P$ = concentración de sodio en el agua de lluvia

Si en la expresión anterior se aplica la concentración media del ión en el agua de lluvia de $72,6 \mu\text{eq L}^{-1}$ tomada de López (2006) con los valores de precipitación y escurrimiento de la parte alta, se pueden calcular las concentraciones teóricas de sodio en el agua de escurrimiento, si la única fuente del ión fuesen los aerosoles marinos. Así es posible estimar que en Cuyaguaje el 62,4 % del sodio del agua de los ríos sería de origen marino. Este método presenta la limitación de utilizar este valor único para estimar la concentración de sodio en la precipitación.

2. El cociente Na / Cl , en meq L^{-1} , sirve para dar una idea de hasta qué punto en un agua se conserva la proporción iónica del agua marina. Según Schlesinger (2000) se establece el valor 0,862 como el umbral por encima del cual la proporción iónica del agua tiene origen marino. El valor de dicha razón para la cuenca Cuyaguaje es de 1,05 lo que indica que el sodio tiene sobre todo en Cuba un origen atmosférico, aunque no exclusivamente, ya que hay un “exceso” atribuible a la meteorización de los esquistos. A falta de información sobre las concentraciones de sodio en las rocas esquistosas, los análisis de suelos realizados en 40 perfiles, a una profundidad de 20 cm, en dos períodos diferentes, tienen un valor medio de $0,17 \text{ cmol (+) kg}^{-1}$ en el año 1985 y $0,10 \text{ cmol (+) kg}^{-1}$ en el año 2006, es decir se muestran concentraciones de sodio relativamente bajas y además en disminución como efecto de la acidificación por el lavado de las bases (Morejón 2009).

Si se acepta que en la cuenca no existe una fuente interna de cloruros, el cálculo de las concentraciones de sodio que corresponderían al cociente $\text{Na} / \text{Cl} = 0,862$ del agua del mar para las concentraciones de cloruros realmente estimadas, proporciona unos valores de concentración de sodio que se pueden comparar con los reales. Así por ejemplo en el caso de la parte alta del Cuyaguaje, el sodio de origen marino sería del 81,7 %

En resumen parece posible concluir que para Cuba, una isla con toda su superficie expuesta a la influencia marina, y más en concreto para esta cuenca del occidente, se puede aceptar el origen predominantemente atmosférico del ión sodio.

CONCLUSIONES

- Desde el punto de vista hidroquímico, las aguas de la parte alta del río Cuyaguaje presentan una mineralización relativamente alta con valores de conductividad de $221 \mu\text{S cm}^{-1}$, debido a la composición litológica del sustrato rocoso en la que se describen afloramientos extensos de rocas carbonatadas.
- La cuenca del río Cuyaguaje presenta agua con valores de IDS menores que los de Mantua y San Juan y Martínez, y a su vez una mayor tasa de meteorización y menos sensibilidad a la acidificación incluido el efecto de las sales marinas, debido a la concentración de iones bicarbonato en la roca.
- Los valores del coeficiente de correlación del IDS con el pH y la concentración de bicarbonato de ambas regresiones lineales son significativos con $p < 0,001$, lo que confirma la existencia en Cuba de episodios de deposición de sales marinas.
- Se estimó un valor de $0,78 \text{ mol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ de exportación de alcalinidad, lo cual constituye un indicador de los procesos de meteorización de la roca que tienen lugar en la parte alta de la cuenca del río Cuyaguaje.
- Los valores porcentuales de sodio de origen marino determinado en el Cuyaguaje así como el resultado del análisis de componentes principales de las variables físicoquímicas permiten proponer el origen atmosférico para el ión sodio presente en las aguas de escurrimiento.

REFERENCIAS

- Berenson M. L., Levine D. M. and Krehbiel T. C.** (2012). "Basic business statistics: concepts and applications". Editorial Prentice Hall, Edición 12, New Jersey.
- Cruikshanks R, Lauridsen R., Hartl M. G. J., Harrison A., Kelly-Quinn M., O'Halloran J. and Giller P.S.** (2008). "Putting the Sodium Dominance Index to the test as a measure of acid sensitivity across diverse geological conditions and with reference to the influence of plantation forest", *Water, air and soil pollution*, 190:221 – 229, Springer, The Netherlands.

Hair J. F., Anderson R. E., Tatham R. L. y Black, W.C. (2004) “Análisis Multivariante.” Editorial Prentice Hall, Quinta edición, España.

León J. J. (2001). “Nuevas perspectivas para el uso del agua y la gestión de recursos vegetales en la cuenca del río Cuyaguaje”, Tesis de doctorado, Universidad de Alicante, España.

López C. (2006). “Introducción a la gestión de la calidad del aire”. Instituto de Meteorología, Centro de Química y Contaminación Atmosférica, ISBN: 978-959-282-049-4, Ciudad de la Habana, Cuba.

Morejón Y. M. (2009). “Análisis del estado actual y tendencias previsibles de los recursos edáficos e hídricos en cuencas del occidente de Cuba”, Tesis de doctorado, Universidad de Pinar del Río, Pinar del Río, Cuba.

Neal C. and Ritchner W. (2000). “Sodium and chloride levels in rainfall, mist, streamwater and groundwater at the Plynlimon catchments, mid-Wales: inferences on hydrological and chemical controls”, *Hydrology and Earth System Sciences*, 4: 295 – 310, Copernicus Publications, Germany.

Romero Z. (2000). “Caracterización geológica e hidrogeológica del Sector PII-2–Pinar”, Tesis de maestría, Universidad de Pinar del Río, Pinar del Río.

Schlesinger W. H. (2000). “Biogeoquímica. Un análisis del cambio global”. Editorial Ariel Ciencia, Barcelona, España.

Soulsby C. and Reynolds B. (1992). “Modelling hydrological processes and aluminium leaching in an acid soil at Llyn Brianne, Mid-Wales”. *Journal of Hydrology*, 138: 409-429, Elsevier, Oxford, New York.

Stutter M., Smart R. and Cresser M.S. (2002). “Calibration of the sodium base cation dominance index for the River Dee catchment in north-east Scotland”, *Applied Geochemistry*, 17: 11-19, Elsevier, Amsterdam, New York.

Tetzlaff D., Malcolm I. A. And Soulsby, C. (2007). “Influence of forestry, environmental change and climate variability on the hydrology, hydrochemistry and residence times of upland catchments”, *Journal of Hydrology*, 346: 93 – 111, Elsevier, Oxford, New York.

Uriel E. (1995). "Análisis de datos: Series temporales y Análisis multivariante". Editorial AC. Madrid, España.

White C., Smart R. P., Stutter M., Cresser M. S., Billett M. F., Elias E. A., Soulsby C., Langan S., Edwards A. C., Wade A., Ferrier R., Neal C., Jarvie H. and Owen R. (1999). “A novel index of susceptibility of rivers and their catchments to acidification in regions subject to a maritime influence”, *Applied Geochemistry*, 14:1093 – 1099, Elsevier, Amsterdam, New York,.